

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

刊行物(1)

(B)20300910272  


(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136505

(43)公開日 平成8年(1994)5月17日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
C23C 4/10				
C21D 1/00	115	A		
C23C 4/08				
28/00		A		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(51)出願番号	特願平4-311319	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)10月28日	(71)出願人	390001801 大阪富士工業株式会社 兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号
		(72)発明者	高祖 正志 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72)発明者	坂本 浩一 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 生形 元重 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶射被覆構造

(57)【要約】

【目的】 下地被覆層の形成に大気溶射を使用した場合にも、上層の遠熱被覆層の剥離を抑える。

【構成】 下地被覆層を重量%でNi:5~15%、Cr:10~25%、Al:5~15%、Hf:0.5~2.5%を含むCo基合金により構成する。Hfの添加により、遠熱被覆層を通した下地被覆層の異常酸化が防止される。

(2)

特開平6-136505

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材上に金属を溶射して形成した下地被覆層と、その上に酸化物セラミックスまたは酸化物セラミックスを50体積%以上含むサーメットを溶射して形成した遮熱被覆層とを有し、前記下地被覆層が重量%でNi:5~15%, Cr:10~25%, Al:5~15%, Hf:0.5~2.5%を含むCo基合金からなることを特徴とする溶射被覆構造。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱処理炉内のロール等の金属部品に耐熱性を付与するために用いる溶射被覆構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱処理炉内のロール等の耐熱性が要求される金属部品の耐熱性を高めるために、酸化物セラミックスあるいは酸化物セラミックスを50体積%以上含むサーメットを金属基材上に遮熱層として溶射被覆することが行われている。しかし、その遮熱被覆層は金属基材に対する密着性が低いため、金属基材と遮熱被覆層の間に金属溶射による下地被覆層を介在させるのが通例になっている。

【0003】 この下地被覆層の材料としては、Cr、Alを多量に含有したNi基またはCo基の耐熱合金が多量に用いられている。しかし、酸化物セラミックスあるいはサーメットからなる遮熱被覆層には気孔が存在しており、下地被覆層が前記耐熱合金からなる場合には、高温下では遮熱被覆層の気孔を通して下地被覆層の酸化が進む。その結果、遮熱被覆層と下地被覆層の境界で密着性が低下し、境界から遮熱被覆層が剥離する場合がある。

【0004】 この対策の1つとして、「高温学会誌第15巻 第5号(1939年9月)第217頁~第226頁」には、下地溶射に減圧プラズマ溶射を用いることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 酸化物セラミックスあるいはサーメットからなる遮熱被覆層の下地溶射として減圧プラズマ溶射を用いると、緻密な下地被覆層が形成される。この下地被覆層は、当初は遮熱被覆層の気孔を通して酸化されるが、形成された酸化層が緻密で強力な保護層として機能するため、過度の酸化は起こらず、その結果、遮熱被覆層の剥離が防止される。

【0006】 しかしながら、減圧プラズマ溶射は、大気中で行う通常のプラズマ溶射やガス溶射等と比べて設備が大掛かりとなり、作業性も著しく劣る。

【0007】 本発明の目的は、通常の溶射法を用いた場合にも遮熱被覆層を通した下地被覆層の異常酸化が抑制され、熱遮熱層の剥離が効果的に防止される溶射被覆構造を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の溶射被覆構造は、金属基材上に金属を溶射して形成した下地被覆層と、その上に酸化物セラミックスまたは酸化物セラミックスを50体積%以上含むサーメットを溶射して形成した遮熱被覆層とを有し、前記下地被覆層が重量%でNi:5~15%, Cr:10~25%, Al:5~15%, Hf:0.5~2.5%を含むCo基合金からなることを特徴とする。

【0009】 即ち、本発明の溶射被覆構造は、下地被覆層にCo-Ni-Cr-Al-Hf合金を用いたものであり、特にHfの添加を最大の特徴としている。

【0010】 この種の合金は一般にM-Cr-Al-X合金と呼ばれ、セラミックス溶射の下地溶射として用いられる。ここで、Mは基体元素でNi、CoまたはNi-Co合金等が用いられる。そして、この基体元素にCr、Alを複合添加して下地被覆層の表面に保護性酸化皮膜を形成し、更に、この保護性酸化皮膜を補強するための元素Xが添加される。この元素としては通常Yが用いられる。しかし、溶射法が大気中で行われるプラズマ溶射、ガス溶射等の場合で、且つ使用条件が苛酷な場合には、上層の遮熱被覆層を通した下地被覆層の異常酸化が充分に抑制されず、比較的早期に上層の剥離が生じる。

【0011】 本発明の溶射被覆構造は、Yに代えてHfを用いたものであり、これによりCrおよびAlが形成する保護性酸化皮膜が著しく強化され、苛酷な使用条件下でも下地被覆層の異常酸化が抑制されて、上層の遮熱被覆層の密着性が大幅に改善される。

【0012】

【作用】 本発明の溶射被覆構造においては、遮熱被覆層は酸化物セラミックスまたはサーメットによる構成される。酸化物セラミックスとしては、耐熱性に優れたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOやこれらの複合酸化物等を挙げることができる。サーメットはこれらの酸化物セラミックスを50体積%以上含むものとする。酸化物セラミックスの比率が50体積%未満の場合は、遮熱性が低く、また遮熱被覆層が緻密となり、これを通した下地被覆層の酸化が大きな問題とならないので、これは対象外とする。残りの金属には、通常Ni、CoまたはNi-Co合金を基体とした耐熱合金が用いられる。

【0013】 下地被覆層は、重量%でNi:5~15%, Cr:10~25%, Al:5~15%, Hf:0.5~2.5%を含むCo基合金とする。

【0014】 基体元素であるCoは、下地被覆層の高温強度の確保に寄与すると共に、金属基材と冶金的に結合し、金属基材との密着性を高める効果を実現する。

【0015】 NiはCoと同様の効果を実現する。即ち、Coに所定量のNiを加えることにより、下地被覆層の高温強度および金属基材との密着性が向上する。その効

(3)

特開平6-136505

果はNi量が5~15%の範囲で得られる。

【0016】Crは耐酸化性を付与する元素で、下地被覆層の表面に保護性に優れた酸化皮膜を形成し、内部への酸化の進行を抑える。その効果は10%以上で現れるが、25%を超えると脆化を招くので、Cr量は10~25%とする。

【0017】AlはCrと同じく保護性酸化皮膜を下地被覆層の表面に形成し、Crと共存することにより下地被覆層を安定化する。その効果はAl量が5~15%の範囲で現れる。

【0018】Hfは本発明の特徴とする元素で、上記のCo-Ni-Cr-Al合金に添加されることにより、CrおよびAlが形成する保護性酸化皮膜を強化する。即ち、下地被覆層の表面に形成された保護性酸化皮膜の高温での化学的安定性を高め、酸化の進行を抑えることにより、遮熱被覆層の密着性を高める。その効果は0.5%以上で現れるが、2.5%を超えると脆化を招くので、Hf量は0.5~2.5%とする。

【0019】このような下地被覆層を有する本発明の溶射被覆構造は、溶射法として大気中で行うプラズマ溶射<sup>20</sup>やガス溶射等を用いても、高温下で上層の遮熱被覆層を

通した下地被覆層の異常酸化がなく、遮熱被覆層の剥離を生じ難い。即ち、酸化が下地被覆層の表面のみで起こり、その酸化皮膜が強力な保護性皮膜となるので、以後の酸化の進行が防止され、下地被覆層の機能が長期間維持されることにより、上層の遮熱被覆層の剥離が防止される。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

【0021】SUS310S(5mm厚×50mm角)からなる金属母材の表面に、表1に示す下地材料を減圧プラズマ溶射および大気プラズマ溶射により0.1mmの厚みに下地被覆した。更に、各下地被覆層の表面に表2に示す酸化物セラミックスおよびサーメットを大気プラズマ溶射して0.3mm厚の遮熱被覆層を形成した。

【0022】得られた試料をJIS H8665(セラミックス溶射試験方法)の加熱剥離試験に供した。加熱温度は1000℃であり、遮熱被覆層の剥離が始まるまでの熱サイクル数を最高50回まで測定してその高温加熱時の密着性を評価した。結果を表3に示す。

【0023】

【表1】

下地被覆層の組成(Wt%)

No.	Ni	Cr	Al	Hf	Y	Co	区 分
1	7	23	12	—	—	Bal.	比較例
2	"	"	"	—	0.8	"	"
3	"	"	"	0.3	—	"	"
4	"	"	"	0.5	—	"	本発明例
5	"	"	"	1.0	—	"	"
6	"	"	"	2.0	—	"	"
7	"	"	"	2.5	—	"	"
8	"	"	"	3.0	—	"	比較例

【0024】

【表2】

(4)

特開平6-136505

## 遮熱被覆層の組成

	$2\text{rO}_2 \cdot 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Co}-7\%\text{Ni}-23\%\text{Cr}-12\%\text{Al}-0.8\%\text{Y}$
セラミックス	100 体積%	—
サーメット	65 体積%	45 体積%

【0025】

【表3】

下地 No	セラミックス		サーメット		区 分
	減圧プラズマ	大気プラズマ	減圧プラズマ	大気プラズマ	
1	41	32	43	36	比較例
2	50	41	50	46	"
3	45	39	50	44	"
4	50	50	50	50	本発明例
5	50	50	50	50	"
6	50	50	50	50	"
7	50	50	50	50	"
8	50	42	50	46	比較例

【0025】下地被覆層の組成がNo. 1の場合、即ち、保護性酸化皮膜の強化元素を含まない場合は、下地被覆層の形成に減圧プラズマ溶射を用いても、遮熱被覆層の剥離が始まるまでの熱サイクル数は最高回数（50回）に達しない。この強化元素としてYを使用すれば、減圧プラズマ溶射では最高回数に達するが、大気プラズマ溶射では最高回数に達しない（No. 2）。しかるに、適量のHfを使用すると、大気プラズマ溶射の場合にも熱サイクル数は最高回数に達し、Hfによる効果の大きいことがわかる（No. 4～7）。

【0027】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の溶射被覆構造は、下地被覆層にHfを添加したCo-Ni-Cr-Al合金を用いることにより、その形成に大気溶射を使用した場合にも、上層の遮熱被覆層の剥離を効果的に抑えることができる。従って、溶射施工を簡略化でき、施工能率向上に大きな効果を奏する。また、金属母材を保護する効果が大きいことも言うまでもない。

フロントページの続き

(72)発明者 山中 静雄  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友金属工業株式会社内  
(72)発明者 田谷 耕一  
茨城県鹿嶋市鹿嶋町大字光3番地 住友金属工業株式会社鹿嶋製鉄所内

(72)発明者 佐藤 邦彦  
茨城県鹿嶋市鹿嶋町大字光3番地 住友金属工業株式会社鹿嶋製鉄所内  
(72)発明者 相坂 隆行  
兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号 大阪富士工業株式会社内